ÜBER EINIGE DERIVATE

DES

PSEUDOCUMOLS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

JEAN SCHNEIDER

AUS FRANKFURT a. M.

WIESBADEN

DRUCK VON GEBRÜDER PETMECKY

1894.

ÜBER EINIGE DERIVATE

DES

PSEUDOCUMOLS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

JEAN SCHNEIDER

AUS FRANKFURT a. M.

WIESBADEN

DRUCK VON GEBRÜDER PETMECKY

1894.

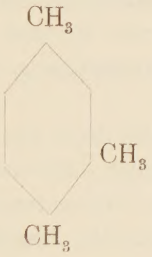
Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen verehrten Lehrern, Herrn Professor Piccard für das rege Interesse, womit er meine Studien verfolgte, sowie Herrn Professor Nietzki für den bewährten Rat, den er mir während der Ausführung dieser Arbeit stets erteilte, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0076

Einleitung.

Mit dem Namen Pseudocumol hat man das unsymmetrische Trimethylbenzol:



belegt.

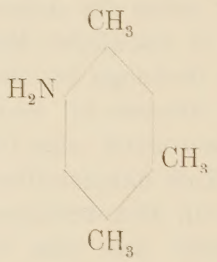
Dasselbe kommt neben den anderen Benzolhomologen im Steinkohlentheer in reichlicher Menge vor. Ein reines Theercumol (d. h. ein Gemenge der beiden Isomeren) wurde zuerst von Warren[1]) untersucht. Beilstein und Kögler[2]) bezeichneten das Theercumol, zum Unterschiede von dem aus Cuminsäure mit Kalk dargestellten Cumol, als Pseudocumol. Sie stellten ein Monobrompseudocumol dar.

Schaper[3]) erhielt aus dem Rohcumol ein Nitroderivat und durch Reduction desselben das Pseudocumidin. Bald darauf gelang es Jacobsen[4]), das Pseudocumol mit Hülfe seiner schwer löslichen Sulfosäure aus dem Rohcumol abzuscheiden. Fittig[5]) stellte die Constitution

[1]) Jahresber. 1865, 515.
[2]) Ann. d. Chemie 137, 317.
[3]) Zeitschr. f. Chemie 1867, 12.
[4]) Ann. d. Chemie 184, 198.
[5]) Ann. d. Chemie 151, 257, 286.

des Kohlenwasserstoffes fest. Durch die Arbeiten Hofmanns wurde dann später auch das Pseudocumol in der Verbindung des Pseudocumidins in leichter Weise zugänglich. Kurze Zeit nach dem Bekanntwerden der von Hofmann und Martius[1]) aufgefundenen Methode der Methylierung der Phenylgruppe im Anilin, hatten es die Höchster Farbwerke von Meister, Lucius & Brüning[2]) auch schon verstanden, diese Methode technisch zur Darstellung des bereits vorher bekannten Pseudocumidins zu verwerten. Dieselben erhitzten Xylidinchlorhydrat mit Methylalkohol unter Druck auf hohe Temperatur. Das so erhaltene Pseudocumidin wurde zur Darstellung einer Reihe schöner Azofarbstoffe verwandt, die unter dem Namen Ponceau in den Handel kamen und durch Condensation der Diazoverbindung mit Naphtoldisulfosäuren entstanden.

Hofmann[3]) stellte dann die Identität dieses Productes mit dem Pseudocumidin, welches vorher von Schaper durch Reduction des Nitrocumols erhalten worden war, fest. Das Pseudocumidin besitzt, wie dies in neuerer Zeit durch Haller nachgewiesen worden ist, die folgende Constitution:



In der Technik erhält man jetzt ein fast chemisch reines Pseudocumidin.

Es wird von den bei obigem Prozesse entstandenen Nebenproducten dadurch befreit, dass man es in sein schwer lösliches Nitrat überführt. Letzteres ist leicht zu zerlegen.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. IV, 742.
[2]) „ „ „ „ „ XIII, 1729.
[3]) „ „ „ „ „ XV, 2895

Das von mir verarbeitete Material stammte aus den Höchster Farbwerken, es zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 63°.

Die Absicht, welche dieser Arbeit zu Grunde lag, war ein Dinitrochlorpseudocumol darzustellen, da dieses interessante azinartige Körper zu geben versprach.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. R. Nietzki stellte ich aus dem Pseudocumidin das Chlorpseudocumol dar. Dasselbe war zuerst von Haller[1]) erhalten worden. Diesen Körper versuchte ich zu nitrieren. In das Chlorpseudocumol können nur zwei Nitrogruppen und zwar in Parastellung zu einander eintreten. Ich musste demnach zu einem Paradinitrochlorpseudocumol gelangen.

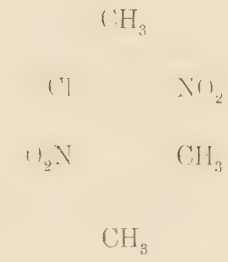
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVIII, 89.

Darstellung des Chlorpseudocumols.

Zur Diazotierung löste ich das Pseudocumidin unter Zusatz von viel Wasser in 2½ Mol. Salzsäure und versetzte dann bei guter Kühlung mit der berechneten Menge Natriumnitrit (gelöst in wenig Wasser).

Das Diazopseudocumolchlorid wurde dann unter Umschütteln zu einer Lösung von Kupferchlorür gegeben. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit schied sich das Product sofort in schönen weissen Flocken aus. Den Kolbeninhalt erwärmte ich nun ½ Stunde auf dem Wasserbade, wobei sich der obenaufschwimmende Niederschlag in ein braunes Oel verwandelte, und unterwarf dann das Ganze der Destillation mit Wasserdämpfen. Ich erhielt das Chlorid als eine etwas gelblich gefärbte compacte Masse. Das als Nebenproduct entstandene Pseudocumenol wurde durch Waschen mit verdünntem Alkali beseitigt. Aus Alkohol krystallisiert der Körper in schönen farblosen glänzenden Blättchen, die bei 70° schmelzen.

Paradinitrochlorpseudocumol.



Das lufttrockene, gut geriebene Pseudocumolchlorid wurde bei Eiskälte in die dreifache Menge roter rauchender Salpetersäure eingetragen. Es löste Anfangs leicht sich auf, doch war das entstandene Nitroproduct ziemlich schwer in der Säure löslich, so dass die Masse bei fortgesetztem Eintragen bald zu einem dicken Brei erstarrte. Nachdem alles eingetragen war, liess ich zu dem Gemisch langsam und unter gutem Umrühren fünf bis sechs Teile concentrierte Schwefelsäure hinzufliessen. Die Schwefelsäure verursachte starke Erwärmung, so dass bei sehr guter Eiskühlung operiert werden musste. In Eiswasser gegossen, stellte das Reactionsproduct eine zähe, gelbe, compacte Masse dar.

Das entstandene Dinitrochlorpseudocumol wurde aus Essigäther oder einem Gemisch von Essigäther und Alkohol umkrystallisiert. Man erhält es so in schönen farblosen Nädelchen. Es ist in Alkohol und Aether schwer löslich, leicht löslich in Essigäther. Sein Schmelzpunkt liegt bei 205—206°.

Beim Nitrieren in der Wärme erhält man den Körper ebenfalls, die Ausbeute ist jedoch eine bedeutend geringere.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2083 gr Substanz lieferten 0,3408 gr Kohlensäure und 0,0807 gr Wasser.

II. 0,2073 gr Substanz lieferten bei 17° und 735 mm Barometerstand 21,4 ccm Stickstoff.

III. 0,3764 gr Substanz lieferten 0,2245 gr Chlorsilber.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_9H_9N_2O_4Cl$.	I.	II.	III.
C. = 44,26 %	44,61	—	— %
H. = 3,70 %	4,30	—	— %
N. = 11,47 %	—	11,80	— %
Cl. = 14,35 %	—	—	14,59 %

Das Chlor wurde nach der Methode von Carius bestimmt. Ich erhitzte die Einschmelzröhre sechs Stunden lang auf 250°, bei einem Erhitzen auf geringere Temperatur wurden stets einige Procente zu wenig gefunden.

Alle bis jetzt bekannten Dinitrochlorbenzole, die eine Nitrogruppe zum Chlor in Orthostellung haben, besitzen die Eigenschaft das Chlor sehr leicht gegen andere Reste auszutauschen. Am deutlichsten zeigt dies das Dinitrochlorbenzol von der Stellung: ($Cl. : NO_2 : NO_2$ 1 : 2 : 4).

Einen solchen Austausch wollte ich nun auch im Dinitrochlorpseudocumol bewirken. Ich versuchte zuerst die Einwirkung von Anilin. Dasselbe reagierte jedoch nicht in der gewünschten Weise. Während sich das Dinitrochlorbenzol bei dem Erhitzen mit Anilin sofort verändert (es tritt dunkelbraune Färbung des Reactionsgemisches ein), wurde das Dinitrochlorpseudocumol selbst bei stundenlangem Erhitzen mit Anilin bei Gegenwart von säureentziehenden Mitteln in keiner Weise angegriffen. Es löste sich in Anilin auf; die Farbe des letzteren veränderte sich bei dem Kochen nicht.

Das Dinitrochlorpseudocumol wurde darauf mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre mehrere Stunden lang auf 150° erhitzt. Es fand keine Einwirkung statt, der Körper war in der erkalteten Röhre wieder

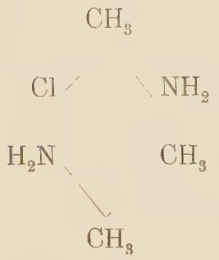
unverändert auskrystallisiert und in dem Filtrat konnte kein Chlor nachgewiesen werden.

Diese beiden Versuche ergeben also einen höchst merkwürdigen Unterschied in dem Verhalten des Dinitrochlorpseudocumols von dem der bisher bekannten Dinitrochlorbenzole. Es scheint, dass die vorliegenden Stellungsverhältnisse weniger geeignet sind, um eine Beweglichkeit des Hallogens herbeizuführen.

Das analoge Paradinitrochlorbenzol ist noch nicht bekannt: es wäre von Interesse, festzustellen, wie sich dasselbe im gegebenen Falle verhalten würde.

Da ich nun diese Arbeit nicht in der gewünschten Richtung fortsetzen konnte, ich jedoch grössere Mengen von Pseudocumidin zur Verfügung hatte, so habe ich im Folgenden versucht, einige weitere Derivate des Pseudocumols darzustellen.

Paradiamidochlorpseudocumol.



Das Dinitrochlorpseudocumol wurde in ein erwärmtes Gemisch von Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure, das mit dem einfachen bis doppelten Volumen Alkohol versetzt war, in kleinen Portionen eingetragen. Die Reduction nahm ich in einem Kolben unter Erhitzen auf dem Wasserbade vor.

Das Dinitroproduct löste sich leicht auf und das neu entstandene Diamin fiel sofort als salzsaures Zinndoppelsalz aus. Letzteres bildete schöne farblose glänzende Blättchen. Es wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das salzsaure Salz des Diamidochlorpseudocumols wird durch Sättigen der entzinnten Lösung mit Salzsäuregas erhalten. Es bildet farblose glänzende Blättchen. Die zugehörige Base wird dargestellt, indem man das Salz in Wasser löst und mit Alkali fällt. Aus Alkohol krystallisiert sie in farblosen feinen wolligen Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 171° liegt.

Zur Analyse wurde das salzsaure Salz verwandt. Es ergaben dabei:

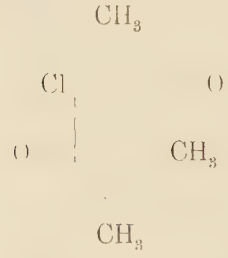
I. 0,1120 gr Substanz 0,1732 gr Kohlensäure und 0,0618 gr Wasser.

II. 0,1096 gr Substanz bei 12° und 735 mm Barometerstand 10,7 ccm Stickstoff.

III. 0,2113 gr Substanz 0,3560 gr Chlorsilber (Carius).

Berechnet für: $C_9H_{15}N_2Cl_3$		Gefunden: I.	II.	III.
C.	42,20 %	42,17	—	— %
H.	5,85 %	6,13	—	— %
N.	10,95 %	—	11,35	— %
Cl.	41,00 %	—	—	41,23 %

Chlorpseudocumochinon.



Durch Oxydation des salzsauren Paradiamidochlorpseudocumols erhält man das Chlorpseudocumochinon. Versetzt man die wässerige Lösung desselben mit Eisenchlorid, so wird dieselbe vorübergehend rot, dann violett. Bei weiterem Zusatz von Reagens geht die violette Farbe in Grün über, das jedoch bald verschwindet. Aus der farblosen, durch das Eisenchlorid schwach gelb gefärbten Lösung, scheidet sich nach vollendeter Oxydation das Chinon in goldgelben Flocken aus. Das Chlorpseudocumochinon ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in goldgelben Nädelchen, die bei 72—73° schmelzen. Bei dem Erhitzen sublimiert es erst über seinem Schmelzpunkte. Im Uebrigen zeigt es den charakteristischen Geruch der gechlorten Chinone.

Es wurde analysiert und dabei die folgenden Resultate erhalten:

I. 0,1463 gr Substanz gaben 0,3135 gr Kohlensäure und 0,0694 gr Wasser.

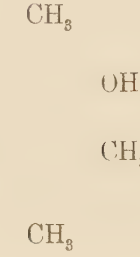
II. 0,1391 gr Substanz gaben 0,2979 gr Kohlensäure und 0,0646 gr Wasser.

III. 0,3326 gr Substanz gaben 0,2642 gr Chlorsilber (Carius).

Berechnet für: $C_9H_9O_2Cl$		Gefunden: I.	II.	III.
C.	58,69 %	58,44	58,40	— %
H.	4,90 %	5,27	5,15	— %
Cl.	19,02 %	—		19,42 %

Mit Hydroxylamin bildet es kein Oxim.

Chlorpseudocumohydrochinon.



Das Chlorpseudocumochinon wurde in feinverteiltem Zustande in Wasser suspendiert und darauf schweflige Säure eingeleitet. Die Flüssigkeit färbte sich nach kurzer Zeit dunkelviolett und bald schieden sich aus der Lösung schwarze feine Nädelchen aus. Das hier entstandene Chinhydron ging dann bei der weiteren Reduction, die unter Erwärmen auf dem Wasserbade vorgenommen wurde, in das farblose Chlorcumohydrochinon über. Letzteres krystallisiert bei Gegenwart von etwas schwefliger Säure aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln, die sich bei 180° bräunen und dann bei 202° schmelzen. In Wasser ist es fast unlöslich.

Der Körper wurde analysiert, es ergaben dabei:

I. 0,2060 gr Substanz 0,4349 gr Kohlensäure und 0,1134 gr Wasser.

II. 0,3686 gr Substanz 0,2890 gr Chlorsilber (Carius).

Berechnet für: $C_9H_{11}O_2Cl$		Gefunden: I.	II.
C.	58,06 %	57,57	— %
H.	5,91 %	6,11	— %
Cl.	18,81 %	—	19,13 %

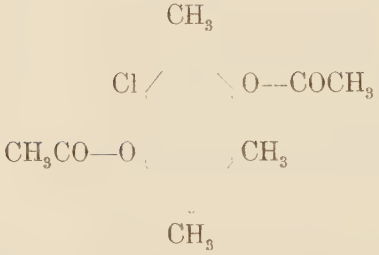
Chlorpseudocumochinhydron.

Wie im Vorigen erwähnt, entsteht das Chlorpseudocumochinhydron als Zwischenproduct bei der Reduction des Chlorpseudocumochinons. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in grün bis schwarz schillernden haarfeinen Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 154° liegt. In Alkohol und Aether ist es sehr leicht löslich, es riecht chinonartig. Das Chinhydron entsteht auch sehr leicht durch Oxydation des Hydrochinons; eine Lösung des letzteren färbt sich bei vorsichtigem Zusatz von Eisenchlorid zuerst violett.

0,1162 gr Substanz gaben 0.2476 gr Kohlensäure und 0,0562 gr Wasser.

Berechnet für: $C_9H_9O_2Cl + C_9H_{11}O_2Cl$		Gefunden:
C.	58,38 %	58,11 %
H.	5,40 %	5,37 %

Diacetylchlorpseudocumohydrochinon.



Das Chlorpseudocumohydrochinon wurde vier bis fünf Stunden lang mit Essigsäureanhydrid erhitzt und darauf die Flüssigkeit in Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Acetylderivat wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Es ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und scheidet sich bei dem Erkalten in feinen weissen Nädelchen aus. Es schmilzt bei 172°.

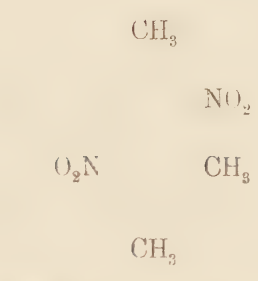
Die Analyse entsprach der Formel:

$$C_{13}H_{15}O_4Cl.$$

0,1596 gr Substanz gaben 0,3359 gr Kohlensäure und 0,0870 gr Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
C. = 57,77 %	57,40 %
H. = 5,55 %	6,05 %

Paradinitropseudocumol.



Ich stellte das Paradinitropseudocumol aus dem Dinitropseudocumidin durch Elimination der Amidogruppe dar. Das Dinitropseudocumidin war zuerst von Anwers[1]) durch Verseifen des Dinitroacetpseudocumids mit concentrierter Schwefelsäure erhalten worden.

Zur Darstellung desselben verfuhr ich folgendermassen: Das Pseudocumidin wurde acetyliert und zwar durch Kochen mit Eisessig nach der Vorschrift von Edler[2]). Aus Alkohol umkrystallisiert, bildete das Acetylproduct schöne weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 161° lag.

Das Acetpseudocumid wurde in sechs Teile rote rauchende Salpetersäure, die mit dem einfachen bis doppelten Volumen concentrierter Schwefelsäure vermischt waren, langsam eingetragen. Der Körper löste sich sehr leicht auf. Ich goss die Flüssigkeit hierauf in Eiswasser: dabei fiel das Nitroproduct als dicker, schwach gelblich gefärbter Niederschlag aus. Letzterer wurde abgesaugt und dann verseift. Eine Probe, aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte einen Schmelzpunkt von 281°.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVIII, 2661.
[2]) „ „ „ „ „ XVIII, 629a.

Das noch etwas feuchte Dinitroacetpseudocumid löste ich in viel concentrierter Schwefelsäure und erhitzte dann 50 Minuten lang auf dem Wasserbade. Das Dinitropseudocumidin schied sich bei dem Eingiessen der Flüssigkeit in viel Wasser in goldgelben Flocken aus. Es krystallisierte aus Alkohol in schön orangegelben Nadeln, welche nach einmaliger Krystallisation bei 177° schmolzen.

Anwers giebt einen Schmelzpunkt von 183° an.

Das vollkommen trockene Dinitropseudcumidin wurde in einem Gemisch von einem Teil concentrierter Schwefelsäure und zwei Teilen Eisessig gelöst, und die Lösung hierauf mit der berechneten Menge Natriumnitrat (gelöst in wenig Wasser) bei 0° diazotiert. Am Schluss der Diazotierung bildete das Product einen dicken gelben Brei. Ich liess denselben einige Minuten stehen und goss ihn dann in viel Alkohol. Nach kurzer Zeit fand stürmische Stickstoffentwickelung statt; die Flüssigkeit färbte sich zu gleicher Zeit intensiv rot. Den Kolbeninhalt erhitzte ich eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade bis zur Gelbfärbung. Nachdem ein Teil des Alkohols abdestilliert war, goss ich das Ganze in viel Wasser. Es schied sich ein hellroter fein krystallinischer Niederschlag aus. Da bei dieser Reaction als Nebenproduct immer in geringer Menge das entsprechende Phenol entsteht, so behandelte ich den Körper, um ihn von etwaigem Dinitropseudocumenol zu befreien, mit verdünntem Alkali. Er wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 96°. Trotzdem die Krystalle kein einheitliches Aussehen zeigten, versuchte ich doch den Körper zu analysieren. Eine Stickstoffbestimmung ergab jedoch für Dinitropseudocumol berechnet ein Procent Stickstoff zu viel.

Ich stellte nun den Nitrokörper wiederholt dar, indem ich ihn aus verschiedenen Lösungsmitteln zu reinigen suchte. Es gelang mir indess nicht ein reineres Product zu erhalten. Weitere Bestimmungen des Stickstoffgehaltes ergaben das Resultat der ersten.

Es ergaben:

I. 0,1625 gr Substanz bei 13° und 744 mm Barometerstand 20 ccm Stickstoff.

II. 0,1917 gr Substanz bei 19° und 742 mm Barometerstand 24,1 ccm Stickstoff.

III. 0 1617 gr Substanz bei 18° und 738 mm Barometerstand 14,35 ccm Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_9H_{10}N_2O_4$	I.	II.	III.
N. — 13,33 %	14,44	14,41	14,35 %

Vermutlich rührten die Abweichungen in der Analyse von beigemengtem unzersetztem Dinitropseudocumidin her. Dasselbe war jedoch wegen der geringen Löslichkeit dieser Base in Säuren schwer zu entfernen.

Das von mir erhaltene Paradinitropseudocumol löste sich ziemlich leicht in Alkohol. Beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung wurde es in orangeroten Krystallen, die zu Krystallcomplexen vereinigt waren, ausgeschieden.

Salzsaures Salz des Paradiamidopseudocumols.

Durch Reduction des Dinitropseudocumols erhielt ich das Paradiamidopseudocumol. Die Reaction gelingt am besten auf folgende Weise:

Das nicht krystallisierte Product wird in ein erwärmtes Gemisch von Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure, das mit dem einfachen bis doppelten Volumen Alkohol versetzt ist, in kleinen Portionen eingetragen, und bis zur völligen Reduction auf dem Wasserbade erwärmt.

Aus der mit Schwefelwasserstoff entzinnten und eingeengten Lösung wird durch Einleiten von Salzsäuregas das salzsaure Salz in feinen weissen Krystallen erhalten. Es wurde getrocknet und der Analyse unterworfen. Die erhaltenen Resultate stimmten auf das Dichlorhydrat:

$$C_6H(CH_3)_3(NH_2)_2 + 2HCl.$$

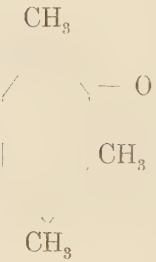
I. 0,1972 gr Substanz gaben 0,3519 gr Kohlensäure und 0,1358 gr Wasser.

II. 0,1738 gr Substanz lieferten bei 22° und 742 mm Barometerstand 19,2 mm Stickstoff.

III. 0,2301 gr Substanz gaben 0,3024 gr Chlorsilber.

	Berechnet für: $C_9H_{16}N_2Cl_2$	Gefunden: I.	II.	III.
C.	48,43 %	48,66	—	— %
H.	7,18 %	7,65	—	— %
N.	12,55 %	—	12,54	— %
Cl.	31,84 %	—	—	32,16 %
	100,00 %			

Pseudocumochinon.



Nölting und Baumann[1]) hatten durch Oxydation des Isoduridins mit Chromsäuremischung das Pseudocumochinon in Form eines gelben mit Wasserdämpfen flüchtigen, nicht krystallisierenden Oeles erhalten. Zur Reinigung führten sie es in das Hydrochinon über, das sie analysierten. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 169°. Bei der Oxydation des Hydrochinons mit Chromat und Schwefelsäure wurde das Chinon regeneriert. Nölting und Baumann beschreiben dann das gereinigte Pseudocumochinon als eine gelbe Flüssigkeit, die im Kältegemisch zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt und dann bei 11° wieder schmilzt.

Ich habe im Folgenden das Pseudocumochinon durch Oxydation des Paradiamidopseudocumols erhalten. Das von mir erhaltene Pseudocumochinon war jedoch fest und zeigte einen bedeutend höheren Schmelzpunkt, als das oben beschriebene. Versetzt man die wässerige stark saure Lösung des Paradiamidopseudocumols mit Eisenchlorid, so färbt sie sich zuerst dunkelgrün, dann weinrot

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVIII, 1152.

und zuletzt rothraun. Ist eine genügende Menge des Oxydationsmittels vorhanden, so fängt die Flüssigkeit bald an sich zu trüben, während Chinongeruch auftritt.

Beim Destillieren mit Wasserdämpfen geht dann ein gelbes Oel über, das in der Vorlage nach einiger Zeit erstarrt.

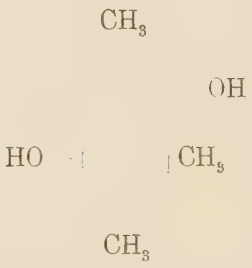
Die Analyse des Körpers ergab die Zusammensetzung des Pseudocumochinons. Dasselbe ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Aus seiner ätherischen Lösung scheidet es sich beim Verdunsten des Aethers in langen goldgelben Nadeln aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 32°.

Es wurden bei der Analyse folgende Resultate erhalten:

0,2025 gr Substanz lieferten 0,5312 gr Kohlensäure und 0,1275 gr Wasser.

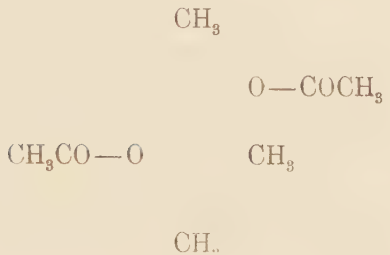
Berechnet für: $C_9H_{10}O_2$		Gefunden:
C.	72,00 %	71,55 %
H.	6,66 %	6,99 %

Pseudocumohydrochinon.



Das Pseudocumohydrochinon entsteht durch Reduction des Pseudocumochinons mit schwefliger Säure. Dasselbe krystallisiert aus heissem Wasser in schönen weissen Nadeln. Es schmilzt bei 170°. Der Körper stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von Nölting und Baumann beschriebenen Hydrochinon überein.

Diacetylpseudocumohydrochinon.



Das Diacetylderivat des Pseudocumohydrochinons wird erhalten, wenn man letzteres mehrere Stunden mit Essigsäureanhydrid erhitzt. Es ist in Alkohol leicht löslich und krystallisiert daraus in feinen weissen Nädelchen. Es schmilzt bei 112°.

Die Analyse bestätigte die Formel:

$$C_6H(CH_3)_3(O-COCH_3)_2.$$

0,2099 gr Substanz gaben 0,5073 gr Kohlensäure und 0,1349 gr Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
C. = 66,10 %	65,91 %
H. = 6,77 %	7,14 %

Pseudocumochinonmonoxim.

Das Pseudocumochinon wurde in Wasser suspendiert und dann das Gemisch, das sich in einem Kolben befand, mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin und viel Salzsäure versetzt. Ich erwärmte den Kolbeninhalt ein wenig bis zum Schmelzen des Chinons und überliess dann das Ganze 24 Stunden sich selbst.

Nach dieser Zeit hatten sich in der Flüssigkeit eine grosse Menge schöner hellgelber Nadeln ausgeschieden. Dieselben wurden abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des Körpers lag bei 184°.

Während ich die Bildung eines Dioxims erwartet hatte, ergab die Analyse die Zusammensetzung eines Pseudocumochinonmonoxims.

I. 0,1867 gr Substanz lieferten 0,4499 gr Kohlensäure und 0,1204 gr Wasser.

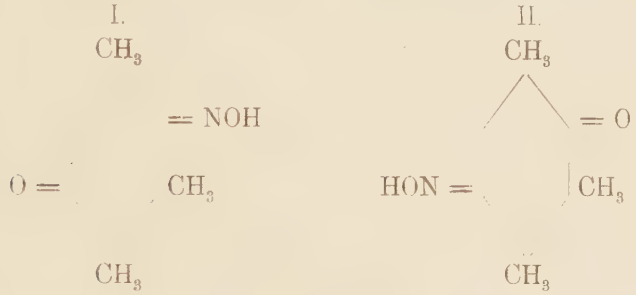
II. 0,1390 gr Substanz gaben bei 21° und 735 mm Barometerstand 10,4 ccm Sticktoff.

Berechnet für: $C_9H_{11}O_2N$.		Gefunden: I.	II.
C.	= 65,45 %	65,72	— %
H.	= 6,66 %	7,16	— %
N.	= 8,48 %	—	8,44 %

Das Monoxim wurde mit weiterem salzsaurem Hydroxylamin behandelt. Selbst nach acht- bis zehntägigem Stehen erfolgte die Bildung des Dioxims nicht. Das Gemisch erlitt auch bei dem Erhitzen keinerlei Veränderung. Die Monoximverbindung zeigte sich überhaupt

sehr beständig. Sie löste sich leicht in Alkalien und wurde durch Säuren wieder gefällt.

Der Theorie nach leiten sich vom Pseudocumochinon zwei Monoxime ab:



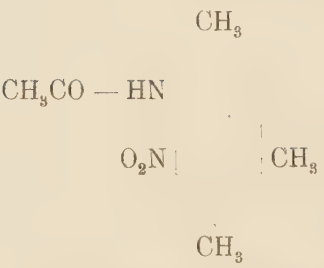
Das erste stellt die Nitrosoverbindung des α-Pseudocumenols, das zweite die des v-Pseudocumenols dar:

Um die Constitution des von mir erhaltenen Körpers aufzuklären, schlug ich folgenden Weg ein. Ich stellte die Nitrosoverbindung des α-Pseudocumenols dar und verglich dieselbe mit dem erhaltenen Monoxim des Pseudocumochinons.

Zur Darstellung des α-Pseudocumenols benutzte ich teilweise die Angaben von Edler[1]).

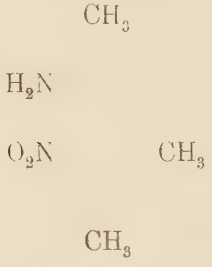
[1]) Edler, Inaug.-Dissert. Rostock 1885; s. Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVIII, 629.

Darstellung des α-Pseudocumenols.



Nitroacetpseudocumid.

Das vollkommen trockene Acetpseudocumid wurde in acht Teilen warmer concentrierter Salpetersäure gelöst und die Flüssigkeit nach längerem Stehen auf Eis gegossen. Eine Probe des Productes aus Alkohol umkrystallisiert, hatte den Schmelzpunkt 195°.



Nitropseudocumidin.

Die Abspaltung der Acetylgruppe wurde zuerst durch Erhitzen mit Schwefelsäure versucht.

Nach der Vorschrift von Edler erhielt ich jedoch meist nur verkohlte Substanzen. Ich suchte deshalb nach einem besser verseifenden Mittel. Das zerriebene, nicht krystallisierte Product wurde am Rückflusskühler längere Zeit mit viel Salzsäure gekocht. Nach $1^3/_4$ Stunden war alles aufgelöst. Nur geringe Spuren von verharzter Substanz hatten sich ausgeschieden. Es wurde filtriert und das Filtrat mit Ammoniak übersättigt. Ich erhielt einen rotbraunen körnigen Niederschlag. Derselbe bestand jedoch

nicht aus reinem Nitropseudocumidin. Zur Reinigung unterwarf ich die Flüssigkeit sammt dem darin suspendierten Niederschlage der Destillation mit Wasserdämpfen. Es destillierte ein rotes Oel über, das in der Vorlage krystallinisch erstarrte. Da der Körper nur schwer mit Wasserdämpfen flüchtig war, so nahm die Destillation sehr lange Zeit in Anspruch.

Die Ausbeute war jedoch eine verhältnismässig sehr gute, es wurden 60 % der Theorie erhalten. Der Schmelzpunkt der im Exicator über Schwefelsäure getrockneten Substanz lag bei 49°.

Das Nitrocumidin wurde in einem Gemisch von viel Alkohol und wenig concentrierter Schwefelsäure gelöst und unter guter Kühlung mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Letzteres war in sehr wenig Wasser gelöst. Die Flüssigkeit wurde hierauf gekocht. Nachdem ein Teil des Alkohols verjagt war, unterwarf ich den Rückstand der Destillation mit Wasserdämpfen. Das Nitropseudocumol ging als hellgelb gefärbtes Oel über.

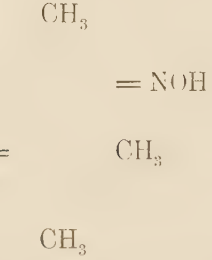
Das Nitropseudocumol reducierte ich mit Eisenpulver und Essigsäure durch Erhitzen auf dem Wasserbade. Nach dem Uebersättigen mit Natronlauge wurde das Reductionsgemisch mit Wasserdämpfen destilliert. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Productes lag bei 37°.

Das so erhaltene Pseudocumidin von der Stellung

$$CH_3 . CH_3 . CH_3 . NH_2 . 1 . 3 . 4 . 5$$

löste ich in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure. Hierbei musste wegen der Schwerlöslichkeit des Sulfats sehr viel Wasser verwandt werden. Die Flüssigkeit wurde bei guter Kühlung mit etwas weniger als der berechneten Menge Nitritlösung diazotiert. Das gebildete Diazopseudocumolsulfat wurde durch Kochen am Rückflusskühler zerlegt und die Flüssigkeit hierauf der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Das so erhaltene Pseudocumenol hatte einen Schmelzpunkt von 92°.

Nitroso-α-Pseudocumenol.



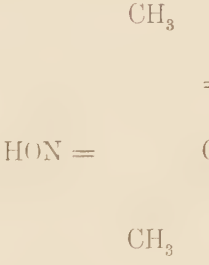
Die Lösung des Pseudocumenols in Essigsäure versetzte ich mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung. Es wurde bei guter Eiskühlung operiert. Die Flüssigkeit, die durch die Ausscheidung eines feinen Niederschlages getrübt erschien, wurde mit Aether ausgezogen. Nachdem ein Teil des Aethers verdunstet war, schied sich die Nitrosoverbindung in schönen hellgelben Nädelchen aus. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 133—134°.

Constitution des Pseudocumochinonmonoxims.

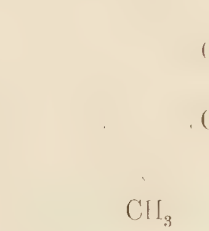
Die erhaltene Nitrosoverbindung des α-Cumenols erwies sich als verschieden von dem Pseudocumochinonmonoxim. Dieselbe schmilzt bei 134°, der Schmelzpunkt des letzteren liegt bei 184°. Im Aussehen und Krystallform gleichen sich die beiden Verbindungen.

Während das Nitroso-α-Pseudocumenol geruchlos ist, zeichnet sich das Pseudocumochinonmonoxim durch einen stark chinonartigen Geruch aus. Die beiden Verbindungen sind also isomer.

Dem aus dem Pseudocumochinon entstandenen Monoxim kommt die folgende Constitution zu:

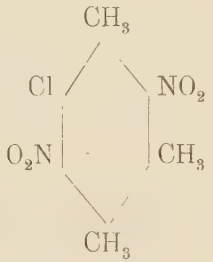


Es ist die Nitrosoverbindung des v-Pseudocumenols.



Zusammenstellung der Resultate.

1. Durch Nitrieren des Chlorpseudocumols erhält man das Paradinitrochlorpseudocumol.



2. Das Chlor wird bei dem Erhitzen mit Anilin oder alkoholischem Ammoniak nicht ausgetauscht.

3. Durch Reduction des Paradinitrochlorpseudocumols entsteht das Paradiamidochlorpseudocumol.

4. Bei der Oxydation mit Eisenchlorid liefert das Paradiamidochlorpseudocumol das gechlorte Chinon des Pseudocumols.

5. Das Chlorpseudocumochinon geht bei der Reduction in das entsprechende Hydrochinon über.

6. Als Zwischenproduct tritt bei der Reduction ein charakteristisches Chinhydron auf.

7. Essigsäureanhydrid führt das Chlorpseudocumohydrochinon in ein Diacetylderivat über.

8. Durch Eliminierung der Amidogruppe entsteht aus dem Dinitropseudocumidin das Paradinitropseudocumol.

9. Paradinitropseudocumol wird durch Zinn und Salzsäure zu Paradiamidopseudocumol reduciert.

10. Bei der Oxydation des Paradiamidopseudocumols mit Eisenchlorid bildet sich das Pseudocumochinon.

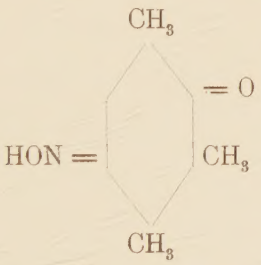
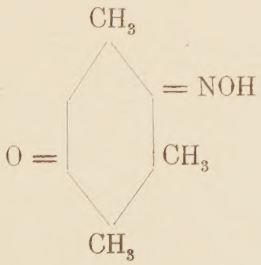
11. Der so erhaltene Körper ist fest, er schmilzt 21° höher als das entsprechende Chinon, welches von Nölting und Baumann dargestellt worden ist.

12. Durch Reduction des Pseudocumochinons mit schwefliger Säure wird das Pseudocumohydrochinon erhalten.

13. Mit Essigsäureanhydrid liefert dasselbe ein Diacetylderivat.

14. Bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Pseudocumochinon entsteht ein Pseudocumochinonmonoxim.

15. Dasselbe besitzt die folgende Constitution:



16. Durch Nitrosieren des α-Pseudocumenols erhält man das andere mögliche Pseudocumochinonmonoxim von der Formel: